

ENHANCED ENGLISH ABSTRACT FOR DE2359818 FROM DERWENT

1 / 1 WPAT - ©Thomson Reuters

Derwent Accession :

1975-39580W [24]

Title :

Piezo electric lead titanate-zirconate ceramic contg. pyrochlore type antimonate or niobate, giving balanced characteristics

Derwent Class :

L02 L03

Patent Assignee :

(DENK) DENKI KAGAKU KOGYO TDK

Inventor :

HASEGAWA T; HORI M; TAKAHASHI K; TANAKA Y; TSURUTA M

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

3

Patent Number :

DE2359818 A 19750605 DW1975-24 Ger *

AP: 1973DE-2359818 19731130

GB1408106 A 19751001 DW1975-40 Eng

US4087366 A 19780502 DW1978-25 C04B-035/46 Eng NCEQ

AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193

19770826, 1977US-0837264 19770927

DE2359818 B 19780817 DW1978-34 Ger

US4169803 A 19791002 DW1979-41 C04B-035/46 Eng NCEQ

AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193

19770826, 1977US-0837264 19770927

US4184971 A 19800122 DW1980-05 C04B-035/46 Eng NCEQ

AP: 1973US-0420653 19731130, 1976US-0709714 19760729, 1977US-0828193

19770826, 1977US-0837264 19770927

Priority Number :

1973DE-2359818 19731130

Intl Patent Class :

C04B-035/00; C04B-035/46; C04B-035/48; C04B-035/491; C04B-035/50;

C04B-035/51; H01L-041/187

Advanced IPC (V8) :

C04B-035/46 [2006-01 A - I R - -]; C04B-035/48 [2006-01 A - I R - -];

C04B-035/491 [2006-01 A - I R - -]; C04B-035/50 [2006-01 A - I R - -];

C04B-035/51 [2006-01 A - I R - -]; H01L-041/187 [2006-01 A - I R - -]

Core IPC (V8) :

C04B-035/46 [2006 C - I R - -]; C04B-035/48 [2006 C - I R - -];

C04B-035/49 [2006 C - I R - -]; C04B-035/50 [2006 C - I R - -];

C04B-035/51 [2006 C - I R - -]; H01L-041/18 [2006 C - I R - -]

EPO Class Codes :

C04B-035/46+IDT; C04B-035/48+IDT; C04B-035/491; C04B-035/50+IDT;

C04B-035/51+IDT; H01L-041/187

US Class Codes :

2520629PZ

Abstract :

DE2359818 A

Piezoelectric ceramic compsn. contg. PbTiO₃-PBZrO₃ also contains a complex oxide of the pyrochlore type, pref. oxide(s) of the formula M₂M'²O₇ (in which M is Cd, Pb, Sr or Ba; M' is Sb or Nb). The pref. compsn. is x(M₂M'²O₇)^{1/2}. (1-x) y(PbTiO₃)z(PbZrO₃) (in which y and z each = 0.2-0.8; y + z = 1.0 and x = 0.001-0.2). of 0.01-3.0 wt.% MnO₂

can be added. The compsn. is prepd. by sintering the individual component at >1000 degrees C, with or without percalcination. The ceramic is used for the prodn. of ultrasonic transducers, ceramic filters and accelerometers, for sound pick-ups etc. The compsn. has a high piezoelectric constant, high stability, balanced electro-mechanical coupling coefft. (Kp) dielectric constant (epsilon) and mechanical quality factor (Qm), low dielectric loss (tan delta), high voltage stability and high flexural strength. It also has an excellent temp. coefft. and generally excellent temp. characteristics.

Manual Codes :

CPI: L02-G07B L03-D01B

Update Basic :

1975-24

Update Equiv. :

1975-40; 1978-25; 1978-34; 1979-41; 1980-05

59

Int. Cl. 2:

C 04 B 35-00

10 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 04 B 35-46

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 59 818 A1

11

Offenlegungsschrift 23 59 818

21

Aktenzeichen:

P 23 59 818.7

22

Anmeldetag:

30. 11. 73

43

Offenlegungstag:

5. 6. 75

20

Unionspriorität:

52 43 51

54

Bezeichnung:

Piezoelektrische keramische Masse

71

Anmelder:

TDK Electronic Co., Tokio

76

Vertreter:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Tanaka, Yoichi, Funabashi, Chiba; Tsuruta, Masamichi; Takahashi, Koji;
Chiba; Hasegawa, Tsutomu, Tokio; Hori, Makoto, Ichihara, Chiba (Japan)

2359818

1A-587

TDK-3

27. November 1973

TDK Electronic Company, Tokyo, Japan

Piezoelektrische keramische Masse

Die Erfindung betrifft eine piezoelektrische keramische Masse.

Bisher werden in größerem Maße keramische Massen vom Typ des Bariumtitanats oder des Blei-Zirconat-Titanats für piezoelektrische Zwecke eingesetzt. Zur Beseitigung verschiedener Nachteile wurden eine Reihe von verbesserten keramischen Massen vorgeschlagen. Zum Beispiel ist ein ternäres Mischkristallsystem der Zusammensetzung $Pb(Mg_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ bekannt und ferner eine Abwandlung desselben durch Zugabe eines Oxyds von Mn, Cr, Co, Fe oder Ni, wodurch sich gewisse piezoelektrische Eigenschaften verbessern lassen.

Das Verhalten der magnesiumhaltigen Masse gegenüber Feuchtigkeit führt zu Störungen und insbesondere erlaubt der Gehalt an Feuchtigkeit kein einwandfreies Wiegen und keine längere Lagerung des Materials. Diese Masse hat einen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten K_p von 50 - 58 %. Der dielektrische Verlust der Masse ist jedoch sehr hoch (in der Größenordnung von 2 - 2,4 %).

Bei einem ternären Mischkristallsystem mit der keramischen Grundkomponente $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ und mit einem Zusatz von $Pb(Mn_{1/3} \cdot Sb_{2/3})O_3$ werden die Dielektrizitätskonstante ϵ und der elektromechanische Kupplungskoeffizient K_p durch eine geringe Änderung der Bestandteile stark beeinflusst. Massen mit einem K_p von mehr als 50 % haben eine geringe Dielektri-

509823/0789

zitätskonstante von etwa 500. Die Kombination der Komponenten ist begrenzt, da nur wenige Kombinationen zu einer Dielektrizitätskonstante von mehr als 1000 führen. Bei obigen Massen handelt es sich um eine Kombination einer keramischen Grundkomponente und einer Komponente vom Perovskit-Typ ABO_3 .

Weitere Vorschläge befassen sich mit der Verbesserung durch Zusätze zur keramischen Grundkomponente $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$. Zum Beispiel kann in der keramischen Grundkomponente das Pb durch Sr ersetzt werden und ferner kann zusätzlich Sb_2O_3 und MnO_2 hinzugegeben werden. Die beste modifizierte Masse mit einem Verhältnis der keramischen Grundkomponenten von $PbTiO_3$: $PbZrO_3$ von 47:53 hat jedoch nur einen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten K_p von 60 % und eine Dielektrizitätskonstante ϵ von 1750 mit $\tan \delta = 2,5 \%$. Schon bei einer kleinen Zusammensetzung der keramischen Massen kommen nachteilige Verschlechterungen der Eigenschaften zustande. Eine Änderung der Manganmenge um 0,15 Gewichtsprozent bewirkt z. B. eine Änderung von Q_m von etwa 1170 auf etwa 300. Zur Verringerung von $\tan \delta$ auf 1,0 % durch Zugabe der zusätzlichen Komponenten ändert sich der Wert von K_p von 60 % auf 48,3 %. Es ist bisher nicht gelungen, eine piezoelektrische keramische Masse zu schaffen, welche eine Kombination der jeweils erwünschten Werte für K_p , ϵ , Q und $\tan \delta$ aufweist und welche gegenüber kleinen Änderungen der Zusammensetzung hinsichtlich der Eigenschaften stabil ist.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine piezoelektrische keramische Masse mit einer hohen piezoelektrischen Konstante zu schaffen, welche eine große Stabilität hat und welche hinsichtlich des elektromechanischen Kupplungskoeffizienten K_p , der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem mechanischen Gütefaktor Q_m ausgewogene Eigenschaften besitzt und einen geringen dielektrischen Verlust $\tan \delta$ aufweist und welche eine große Spannungsstabilität besitzt, sowie eine große Biegezugfestigkeit.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine piezoelektrische keramische Masse mit der keramischen Grundkomponente PbTiO_3 - PbZrO_3 gelöst, welche gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an einem komplexen Oxyd vom Pyrochlortyp.

Das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp hat die Zusammensetzung $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Hierunter fallen die folgenden komplexen Oxyde:

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp wird mit PbTiO_3 und PbZrO_3 kombiniert, wobei sich die nachfolgende Zusammensetzung bildet:

$$(1-x)[y(\text{PbTiO}_3)z(\text{PbZrO}_3)] \cdot x(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7)_{1/2}$$

wobei die Beziehungen $0,2 \leq y \leq 0,8$ und $0,2 \leq z \leq 0,8$ und $y + z = 1,0$ gelten (Molverhältnis) und wobei die Beziehungen $0,001 \leq x \leq 0,2$ und vorzugsweise $0,01 \leq x \leq 0,2$ für x gelten. Mangan wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 - 3,0 Gewichtsprozent als MnO_2 der Masse von

$$(1-x)[y(\text{PbTiO}_3)z(\text{PbZrO}_3)] \cdot x(\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7)_{1/2} \text{ zugesetzt.}$$

Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse aus Mischkristall hat die folgenden Eigenschaften:

$K_p = 50 \%$ bis 76% ; $\epsilon = 1000$ bis 2500 und $\tan \delta < 2,0 \%$.

Die zusammengesetzten Oxyde vom Pyrochlortyp haben eine komplexe Struktur mit 8 Strukturen von Einheitszellen. Die Niobkomponente (NbO_6) bildet Zick-Zack-Ketten von O-Nb-O. Im Falle von einem Gehalt an Kadmium ist ein Sauerstoffatom durch vier Kadmiumatome gebunden, deren Gruppe unabhängig vom Nb ist. Wenn als zusammengesetzte Oxyde vom Pyrochlortyp $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ gewählt werden oder Substitutionsprodukte derselben, wobei Cd durch Pb, Sr oder Ba ersetzt wurde, mit der keramischen Grundkomponente PbTiO_3 und PbZrO_3 kombiniert werden, und die Mischung danach gesintert wird, so wird eine piezoelektrische keramische Masse mit der nachstehenden Zusammensetzung gebildet:

$$(1-x)[y \text{ PbTiO}_3 \cdot z \text{ PbZrO}_3] \cdot x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2}, \text{ wobei}$$

die Beziehung $0,2 \leq y \leq 0,8$; $0,2 \leq z \leq 0,8$ und $y + z = 1,0$ und $0,001 \leq x \leq 0,2$ gelten. Es ist bevorzugt, eine Mn-Komponente hinzuzugeben, und zwar als MnO_2 in einer Menge von 0,01 - 3,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Grundkomponente.

Wenn als zusammengesetztes Oxyd vom Pyrochlortyp $(Cd_2Sb_2O_7)_{1/2}$ oder $(Cd_2Nb_2O_7)_{1/2}$ oder Substitutionsprodukte bei denen Cd durch Pb, Sr oder Ba ersetzt würde, mit $Pb(Ti.Zr)O_3$ in einer Menge von 1 - 20 Mol-% kombiniert werden, so bleiben die verbesserten Eigenschaften kontinuierlich erhalten, wenn die Mengenverhältnisse der Komponenten geändert werden, ohne daß es zu einer plötzlichen Änderung der Eigenschaften kommt. Dies ist ein wesentlicher Vorteil für die industrielle Anwendung. Keramische Massen, welche für viele verschiedene Anwendungen geeignet sind und sich für den praktischen Gebrauch eignen, haben eine Zusammensetzung von $PbTiO_3 : PbZrO_3 = 46 - 54 : 54 - 46$ Mol-%. Das Verhältnis $Pb(Ti.Zr)O_3 : (A_2B_2O_7)_{1/2}$ hat vorzugsweise den Wert $(100 - 1 \sim 20) : 1 - 20$ Mol-%, wobei A Cd, Pb, Sr oder Ba und B Sb oder Nb bedeuten. Fig. 1 zeigt die Zusammensetzung in Dreieckskoordinaten. Der fett umrandete Bereich ist besonders bevorzugt. Die gestrichelte Linie bezeichnet spezielle bevorzugte Beispiele.

Die Massen haben einen Kp-Wert von mehr als etwa 60 % und einen ϵ -Wert von mehr als etwa 1400 und einen $\tan \delta$ von etwa weniger als 2 %. Die piezoelektrischen Eigenschaften bilden ein Kontinuum im Bereich von 1 - 20 Mol-% an $(A_2B_2O_7)_{1/2}$, so daß die keramische Masse gegen eine Änderung der Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr stabil ist, wie die Tabellen 1 und 5 zeigen.

Wie Tabelle 2 zeigt, erzielt man ähnliche Ergebnisse, wenn das zusammengesetzte Oxyd vom Pyrochlortyp $(A_2B_2O_7)_{1/2}$, wobei A Pb, Sr oder Ba und B Sb oder Nb bedeuten, mit $Pb(Ti.Zr)O_3$ kombiniert wird. Wenn Mn in der Masse vorgesehen ist, so steigt der mechanische Gütefaktor Q_m auf etwa 2000 bis 4500

und der dielektrische Verlust $\tan \delta$ verringert sich auf weniger als 1 % und die Dielektrizitätskonstante und der elektromechanische Kupplungskoeffizient fluktuieren nicht wesentlich. Somit zeigt die erfindungsgemäße keramische Masse ein ausgewogenes Verhältnis von $K_p - \epsilon - \tan \delta - Q_m$, was eine Massenanfertigung begünstigt. Ein Zusatz von Mn zur Verbesserung des mechanischen Gütefaktors ist auch bei den anderen komplexen Oxyden und $Pb(Ti,Zr)O_3$ möglich, wobei der elektromechanische Kupplungskoeffizient K_p einen Wert von mehr als 72 % und insbesondere etwa 78 % haben kann, und wobei die Dielektrizitätskonstante und der mechanische Gütefaktor günstige Werte haben und wobei der dielektrische Verlust $\tan \delta$ auf weniger als 1 % und insbesondere auf etwa 0,2 % verringert wird.

Die Fluktuation dieser Werte im Falle einer Änderung des Verhältnisses der Komponenten ist recht gering, da das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp im Gegensatz zu Komponenten vom Typ $A B O_3$ eine sich über eine lange Strecke erstreckende Kraft hat (long-range-force). Die erfindungsgemäßen ferroelektrischen piezoelektrischen keramischen Massen zeigen kontinuierliche stabile Eigenschaften, welche bei einer geringen Änderung der Mengenverhältnisse der Komponenten sich nur gering ändern, was bei der industriellen Anwendung von großem Nutzen ist. Diese Eigenschaften stehen in einem optimalen Verhältnis zu einander und insbesondere sind die dielektrischen Eigenschaften gegenüber einer Änderung der angelegten Spannung stabil, wie die Figuren 2 und 3 zeigen.

Im Vergleich zur geringen Stabilität herkömmlicher Massen zeigen die erfindungsgemäßen Mischkristalle mit einem Gehalt an komplexem Oxyd vom Pyrochlortyp eine äußerst große Stabilität. Gemäß Fig. 2 ist die Stabilität der Dielektrizitätskonstante der erfindungsgemäßen keramischen Masse gegenüber einer Spannungsänderung äußerst groß und ferner ist auch der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante

wesentlich günstiger, wie die nachstehenden Tabellen zeigen. Wenn die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse als Ultraschallwandler dient, so kann die Eingangsleistung erhöht werden, so daß höherfrequente Ultraschallwellen erzeugt werden können.

Ferner ist aus verschiedenen Gründen eine Stabilität des dielektrischen Verlustes ($\tan \delta$) gegenüber der Spannung wichtig. Eine Erhöhung von $\tan \delta$ bedeutet eine Erhöhung der Hitzebildung, was nicht erwünscht ist. Fig. 3 zeigt das ausgezeichnete Verhalten der erfindungsgemäßen keramischen Masse in dieser Hinsicht. Der mechanische Gütefaktor Q_m , welcher zu $\tan \delta$ im reziproken numerischen Verhältnis steht, ist ebenfalls gegenüber einer Spannungsänderung sehr stabil. Fig. 4 zeigt die Beziehung des mechanischen Gütefaktors Q eines Wandlers vom Langevin-Typ (Durchmesser 30 mm) (eingepaßte Bolzen) und der Amplitude λ im unbelasteten Zustand an Luft. Diese Kurve zeigt, daß die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse ausgezeichnete piezoelektrische Eigenschaften und ausgezeichnete dielektrische Eigenschaften aufweist. Wenn der Wandler im Bereich von 0 - 30 Volt schwingt, so erfährt ein herkömmlicher Wandler ein plötzliches Absinken des mechanischen Gütefaktors Q um etwa 10 Volt und die Amplitude ist auf 3 - 4 μ beschränkt. Ein aus der erfindungsgemäßen keramischen Masse bestehender Wandler zeigt jedoch einen hochstabilen mechanischen Gütefaktor Q (Fig. 4), so daß man eine erzwungene Wandlung bei 50 Volt unter Bildung von Ultraschallenergie hoher Intensität herbeiführen kann. Der Wandler wird durch die Erhöhung der angelegten Spannung nicht zerstört. Die Stabilität gegenüber Spannungsänderungen ist ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Mischkristallmassen, und zwar aufgrund des Einflusses des komplexen Oxyds vom Pyrochlortyp. Diese Eigenschaften werden insbesondere erzielt, wenn 0,1 - 20 Mol des komplexen Oxyds vom Pyrochlortyp vorliegen.

Wenn der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante ϵ -T.C. groß ist und wenn die piezoelektrische keramische Masse selbst erhitzt wird, so sind die Änderungen der Dielektrizitätskonstante ϵ groß, wodurch sich auch die Impedanz ändert, so daß die Anpassung der Impedanz gestört wird. Daher kann die maximale Amplitude nicht erreicht werden. Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse hat jedoch einen ausgezeichneten Temperaturkoeffizienten und allgemein ein ausgezeichnetes Temperaturverhalten.

Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse eignet sich zur Herstellung von Ultraschallwandlern, von keramischen Filtern, von Beschleunigungsmessern, für Tonabnehmer oder dgl., je nach Auswahl der drei Komponenten der Formel oder je nach Zugabe des Manganzusatzes.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

PbO, TiO_2 , ZrO_2 , CdO und Sb_2O_5 werden in Pulverform als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der piezoelektrischen keramischen Masse verwendet. Sb_2O_3 kann anstelle von Sb_2O_5 verwendet werden (gleiche molare Menge). Die als Ausgangsmaterialien verwendeten pulverigen Stoffe werden derart ausgewogen und vermischt, daß sie den drei Formeln $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, PbTiO_3 und PbZrO_3 entsprechen. Die gemischten Ausgangsmaterialien werden durch eine besondere Kugelmühle gut durchmischt und dann wird die Mischung geformt und bei 900 °C kalzinisiert. Die erhaltenen Komponenten $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, PbTiO_3 und PbZrO_3 werden gewogen und gemischt, wobei sich die Atomverhältnisse x, y, z gemäß Tabelle 1 ergeben. Ferner wird die Mischung zerkleinert und dann in einer Kugelmühle vermischt und unter einem Druck von 1,5 t/cm² zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm gepreßt.

Die Scheibe wird während 2 h bei 1200 - 1250 °C gesintert, wobei die erfindungsgemäße ferroelektrische piezoelektrische keramische Masse entsteht. Diese Masse kann in herkömmlicher Weise als piezoelektrisches Element dienen. Hierzu werden zwei Silberelektroden an beiden Enden der Scheibe des piezoelektrischen Elementes angebracht und dieses wird bei 100 - 150 °C in Siliconöl getaucht und zur Polarisierung wird eine Gleichspannung von 3 KV/mm zwischen den Elektroden während 1 h angelegt. Die erhaltene piezoelektrische keramische Masse wird während 24 h gelagert. Die piezoelektrischen Eigenschaften, der elektromechanische Kupplungskoeffizient (K_p) und der mechanische Gütefaktor (Q_m) werden gemäß dem I.R.E.-Standard-Verfahren gemessen. Der Koeffizient K_p wird aus der Resonanzfrequenz (f_r) und der Antiresonanzfrequenz (f_a) berechnet. Die Dielektrizitätskonstante (ϵ) und der dielektrische Verlust ($\tan \delta$) werden bei einer Frequenz von 1 KHz bestimmt. Der Wert ϵ -T.C. ist der Temperaturkoeffizient von ϵ . Die piezoelektrischen Eigenschaften verschiedener Zusammensetzung sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei das Verhältnis der Komponenten der verschiedenen Massen durch Angabe von x, 1-x, y und z für $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_y.\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3.x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2}$ angegeben sind. $[x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2}$ und $(1-x)(y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3)$ werden zu einem Mischkristall kombiniert.] Gemäß Tabelle 1 erzielt man einen hohen elektromechanischen Kupplungskoeffizienten K_p über einen relativ breiten Bereich, sowie optimale Werte von Q_m , ϵ/ϵ_0 und $\tan \delta$. Diese Werte sind für die verschiedenen Anwendungen erwünscht. Sie können durch Auswahl der Bestandteile in einem breiten Bereich eingestellt werden. Die Proben Nr. 1-26, 27 und 28 sind herkömmliche piezoelektrische keramische Massen der Zusammensetzung $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$. Die erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Massen sind den herkömmlichen Massen wesentlich überlegen.

2359818

- 9 -

Tabelle 1

| № | $x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$ | | | | ϵ/ϵ_0 | $\tan \delta$ (%) | Kp (%) | Qm | fr-T. C. (ppm/°C) |
|------|--|------|------|------|-----------------------|----------------------|-----------|-----|----------------------|
| | x | 1-x | y | z | | | | | |
| 1-1 | 0.20 | 0.80 | 0.80 | 0.20 | 536 | 1.9 | 182 | 210 | 1800 |
| 1-2 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 440 | 2.0 | 222 | 140 | 1620 |
| 1-3 | 0.20 | 0.80 | 0.48 | 0.52 | 2590 | 2.2 | 32.1 | 50 | 900 |
| 1-4 | 0.20 | 0.80 | 0.30 | 0.70 | 470 | 1.8 | 212 | 110 | 1590 |
| 1-5 | 0.20 | 0.80 | 0.20 | 0.80 | 375 | 1.7 | 17.6 | 140 | 1800 |
| 1-6 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 1330 | 1.9 | 58.4 | 80 | 1090 |
| 1-7 | 0.10 | 0.90 | 0.48 | 0.52 | 2490 | 1.8 | 67.1 | 60 | 870 |
| 1-8 | 0.10 | 0.90 | 0.46 | 0.54 | 1480 | 1.8 | 58.2 | 75 | 860 |
| 1-9 | 0.08 | 0.92 | 0.56 | 0.50 | 2540 | 2.0 | 69.5 | 50 | 1130 |
| 1-10 | 0.08 | 0.92 | 0.48 | 0.52 | 2510 | 1.9 | 67.5 | 50 | 830 |
| 1-11 | 0.05 | 0.95 | 0.80 | 0.20 | 430 | 1.3 | 20.6 | 145 | 1920 |

509823/0789

2359818

- 10 -

Fortsetzung Tabelle 1

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| 1-12 | 0.05 | 0.95 | 0.68 | 0.32 | 480 | 1.5 | 24.5 | 230 | 1680 |
| 1-13 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 850 | 1.4 | 35.1 | 95 | 1030 |
| 1-14 | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | 1800 | 1.5 | 55.5 | 75 | 950 |
| 1-15 | 0.05 | 0.95 | 0.50 | 0.50 | 2350 | 1.7 | 67.2 | 65 | 870 |
| 1-16 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 2490 | 1.9 | 74.1 | 60 | 850 |
| 1-17 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 2390 | 2.0 | 76.0 | 55 | 820 |
| 1-18 | 0.05 | 0.95 | 0.46 | 0.54 | 1400 | 2.1 | 69.3 | 75 | 870 |
| 1-19 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 850 | 2.1 | 44.4 | 80 | 1230 |
| 1-20 | 0.05 | 0.95 | 0.32 | 0.68 | 550 | 1.8 | 31.7 | 240 | 1840 |
| 1-21 | 0.01 | 0.99 | 0.80 | 0.20 | 305 | 1.4 | 19.2 | 190 | 1890 |
| 1-22 | 0.01 | 0.99 | 0.70 | 0.30 | 385 | 1.4 | 23.5 | 145 | 1680 |
| 1-23 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1550 | 1.5 | 72.1 | 60 | 820 |
| 1-24 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 430 | 1.8 | 27.8 | 250 | 1640 |
| 1-25 | 0.01 | 0.99 | 0.20 | 0.80 | 296 | 2.0 | 21.1 | 300 | 1620 |
| 1-26 | 0 | 1.00 | 0.20 | 0.45 | 340 | - | 8.0 | 46 | - |
| 1-27 | 0 | 1.00 | 0.48 | 0.52 | 1060 | - | 44.0 | 240 | - |
| 1-28 | 0 | 1.00 | 0.30 | 0.70 | 370 | - | 27.0 | 370 | - |

$$x + (1-x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 werden keramische Massen gebildet, wobei jedoch die Komponente $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ durch $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ersetzt wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften der erhaltenen Massen sind in Tabelle 2 zusammen mit den Komponenten zusammengestellt. Wenn Cd durch Sr, Ba oder Pb ersetzt wird, so erhält keramische Massen in Form ternärer Mischkristallsysteme ähnlich denjenigen gemäß Beispiel 1. Die Massen haben einen ähnlich hohen Wert von ϵ/ϵ_0 und somit eine hohe piezoelektrische d-Konstante. Die Werte K_p und ϵ , welche die Grundlage für die piezoelektrischen d-Konstanten bilden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

| № | A | $x(\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$ | | | | | ϵ/ϵ_0 | $\tan \delta$ (%) | K_p (%) | Q_m | fr-T.C. (ppm/°C) |
|-----|----|---|------|------|------|------|-----------------------|----------------------|--------------|-------|---------------------|
| | | x | 1-x | y | z | | | | | | |
| 2-1 | Sr | 0.20 | 0.80 | 0.80 | 0.20 | 550 | 1.8 | 21.2 | 200 | 1780 | |
| 2-2 | Sr | 0.20 | 0.80 | 0.50 | 0.50 | 3200 | 2.0 | 35.1 | 140 | 980 | |
| 2-3 | Sr | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 1500 | 1.8 | 59.8 | 80 | 1120 | |
| 2-4 | Sr | 0.10 | 0.90 | 0.46 | 0.54 | 2990 | 1.7 | 60.2 | 78 | 930 | |
| 2-5 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 890 | 1.3 | 36.0 | 100 | 1020 | |
| 2-6 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | 1800 | 1.4 | 58.0 | 75 | 970 | |
| 2-7 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 850 | 1.9 | 44.5 | 80 | 1000 | |

2359818

- 12 -

Fortsetzung Tabelle 2

| | | | | | | | | | | |
|------|----|------|------|------|------|------|----|------|-----|------|
| 2-8 | Sr | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | 1300 | 13 | 69.2 | 65 | 1030 |
| 2-9 | Sr | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1550 | 15 | 73.0 | 70 | 880 |
| 2-10 | Pb | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 520 | 19 | 20.5 | 180 | 1730 |
| 2-11 | Pb | 0.20 | 0.80 | 0.48 | 0.52 | 3050 | 22 | 36.0 | 130 | 990 |
| 2-12 | Pb | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 1490 | 18 | 58.3 | 80 | 1030 |
| 2-13 | Pb | 0.10 | 0.90 | 0.46 | 0.54 | 2950 | 17 | 60.5 | 75 | 930 |
| 2-14 | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 800 | 13 | 35.5 | 95 | 1010 |
| 2-15 | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | 1780 | 14 | 57.0 | 70 | 930 |
| 2-16 | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 830 | 18 | 43.5 | 85 | 1280 |
| 2-17 | Pb | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | 1310 | 15 | 69.0 | 65 | 970 |
| 2-18 | Pb | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1530 | 16 | 72.5 | 70 | 910 |
| 2-19 | Ba | 0.20 | 0.80 | 0.80 | 0.20 | 590 | 20 | 22.0 | 210 | 1780 |
| 2-20 | Ba | 0.20 | 0.80 | 0.50 | 0.50 | 3320 | 23 | 36.5 | 130 | 970 |
| 2-21 | Ba | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 1580 | 19 | 58.9 | 82 | 1090 |
| 2-22 | Ba | 0.10 | 0.90 | 0.46 | 0.54 | 3050 | 21 | 61.2 | 70 | 960 |
| 2-23 | Ba | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 900 | 15 | 36.5 | 100 | 1070 |
| 2-24 | Ba | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | 1890 | 19 | 60.2 | 70 | 990 |
| 2-25 | Ba | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 920 | 22 | 45.5 | 80 | 1250 |
| 2-26 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | 1360 | 15 | 68.7 | 75 | 990 |
| 2-27 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1515 | 17 | 71.2 | 70 | 910 |

$$x + (1-x) = 1 ; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 3

Eine piezoelektrische Masse wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch zusätzlich MnO_2 zugegeben wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften wurden gemessen und sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Biegefestigkeit ist durch kg/cm^2 angegeben und der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante ϵ ist durch die Einheit $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ angegeben. Aus Tabelle 3 ergibt sich klar, daß durch die Zugabe von MnO_2 die Werte für Q_m und $\tan \delta$ verbessert werden. Wenn mehr als 3 Gew.-% MnO_2 hinzugegeben werden, so nehmen Q_m und ϵ / ϵ_0 ab und $\tan \delta$ erhöht sich und die Isolierung wird schlechter. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangankomponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als MnO_2 und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

2359818

- 14 -

Tabelle 3

| $x(\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$ | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------|------|------|------|-----------------------|-----------------|-----|------|-----------------------------------|-------|------|--|
| K | MnO ₂ | | | | ϵ/ϵ_0 | tan δ Kp | | Qn | Biege- festig- keit T.C. | | | |
| | x | 1-x | y | z | | (%) | (%) | | kg/cm ² | (ppm) | °C | |
| 3-1 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0 | 440 | 2.0 | 22.2 | 140 | 830 | 1620 | |
| 3-2 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0.01 | 432 | 1.2 | 22.1 | 1340 | 850 | 1600 | |
| 3-3 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0.05 | 430 | 0.9 | 22.0 | 2900 | 930 | 1570 | |
| 3-4 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0.1 | 415 | 0.6 | 22.0 | 3500 | 990 | 1530 | |
| 3-5 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0.3 | 407 | 0.3 | 21.7 | 4050 | 1090 | 1500 | |
| 3-6 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 0.5 | 400 | 0.2 | 21.5 | 5500 | 1150 | 1480 | |
| 3-7 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 1.0 | 395 | 0.3 | 20.6 | 3200 | 1210 | 1530 | |
| 3-8 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 3.0 | 385 | 0.6 | 20.0 | 2350 | 1060 | 1540 | |
| 3-9 | 0.20 | 0.80 | 0.70 | 0.30 | 4.0 | 325 | 1.6 | 16.2 | 480 | 980 | 1650 | |
| 3-10 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 0 | 1330 | 1.9 | 58.4 | 80 | 860 | 1090 | |
| 3-11 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 0.05 | 1150 | 0.7 | 58.0 | 1800 | 920 | 1110 | |
| 3-12 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 0.1 | 1110 | 0.3 | 56.8 | 2230 | 980 | 1050 | |
| 3-13 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 0.3 | 1095 | 0.2 | 56.5 | 2980 | 1040 | 990 | |
| 3-14 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 0.5 | 1080 | 0.2 | 56.2 | 3200 | 1180 | 950 | |
| 3-15 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 1.0 | 1055 | 0.3 | 55.0 | 2750 | 1210 | 1080 | |
| 3-16 | 0.10 | 0.90 | 0.54 | 0.46 | 3.0 | 1055 | 0.7 | 53.2 | 2100 | 1100 | 1070 | |

509823/0789

2359818

- 15 -

Tabelle 3 Fortsetzung

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 3-17 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 0 | 850 | 1.4 | 35.1 | 95 | 910 | 1030 |
| 3-18 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 0.05 | 805 | 0.6 | 34.8 | 1880 | 1020 | 1010 |
| 3-19 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 0.1 | 795 | 0.3 | 34.5 | 2630 | 1090 | 980 |
| 3-20 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 0.3 | 788 | 0.2 | 34.0 | 3750 | 1140 | 950 |
| 3-21 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 0.5 | 780 | 0.2 | 33.8 | 4200 | 1230 | 910 |
| 3-22 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 1.0 | 715 | 0.3 | 32.5 | 2690 | 1270 | 1000 |
| 3-23 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | 3.0 | 698 | 0.7 | 30.8 | 2200 | 1100 | 1010 |
| 3-24 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0 | 2490 | 0.8 | 74.1 | 60 | 910 | 1120 |
| 3-25 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.05 | 2090 | 0.6 | 73.8 | 1120 | 990 | 1030 |
| 3-26 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.1 | 1980 | 0.3 | 72.8 | 1730 | 1060 | 1010 |
| 3-27 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.3 | 1710 | 0.2 | 72.8 | 2040 | 1178 | 990 |
| 3-28 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.5 | 1624 | 0.2 | 71.6 | 2515 | 1280 | 980 |
| 3-29 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 1.0 | 1422 | 0.3 | 52.3 | 1850 | 1250 | 1060 |
| 3-30 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 3.0 | 1050 | 0.6 | 49.5 | 940 | 1140 | 1080 |
| 3-31 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 0 | 850 | 2.1 | 44.4 | 80 | 890 | 1330 |
| 3-32 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 0.05 | 820 | 0.7 | 44.1 | 1540 | 1010 | 1290 |
| 3-33 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 0.1 | 800 | 0.4 | 43.5 | 2700 | 1130 | 1270 |
| 3-34 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 0.3 | 790 | 0.3 | 43.2 | 3520 | 1190 | 1250 |
| 3-35 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 0.5 | 782 | 0.3 | 42.5 | 3830 | 1250 | 1230 |
| 3-36 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 1.0 | 773 | 0.4 | 42.1 | 2900 | 1270 | 1260 |

509823/0789

2359818

- 16 -

Tabelle 3 Fortsetzung

| | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 3-37 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | 3.0 | 758 | 0.8 | 40.6 | 2010 | 1130 | 1310 |
| 3-38 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0 | 1550 | 1.5 | 72.1 | 40 | 990 | 820 |
| 3-39 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.05 | 1220 | 0.7 | 70.8 | 1580 | 980 | 830 |
| 3-40 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.1 | 1095 | 0.3 | 70.2 | 1930 | 1050 | 820 |
| 3-41 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.3 | 1050 | 0.3 | 70.2 | 2090 | 1180 | 810 |
| 3-42 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.5 | 1015 | 0.2 | 69.9 | 2660 | 1190 | 810 |
| 3-43 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1.0 | 996 | 0.3 | 68.7 | 2110 | 1210 | 860 |
| 3-44 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 3.0 | 972 | 0.7 | 65.6 | 1280 | 1090 | 900 |
| 3-45 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 0 | 430 | 1.8 | 27.8 | 250 | 880 | 1640 |
| 3-46 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 0.05 | 405 | 0.7 | 27.0 | 2020 | 990 | 1480 |
| 3-47 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 0.1 | 398 | 0.3 | 26.5 | 2980 | 1060 | 1430 |
| 3-48 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 0.3 | 392 | 0.3 | 26.2 | 4030 | 1170 | 1430 |
| 3-49 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 0.5 | 383 | 0.2 | 25.5 | 4550 | 1210 | 1400 |
| 3-50 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 1.0 | 380 | 0.3 | 24.3 | 5340 | 1230 | 1400 |
| 3-51 | 0.01 | 0.99 | 0.30 | 0.70 | 3.0 | 358 | 0.6 | 23.5 | 2370 | 1100 | 1540 |

$$x + (1 - x) = 1, \quad y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 2 wird eine piezoelektrische Masse hergestellt, wobei jedoch MnO_2 zusätzlich zu den Grundkomponenten vorgesehen ist. Die piezoelektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus Tabelle 4 ergibt sich klar eine wesentliche Verbesserung von Q_m und $\tan \delta$ durch Zugabe von MnO_2 . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-% MnO_2 hinzugegeben werden, so kommt es zu einer Abnahme der Werte Q_m und ϵ/ϵ_0 und einer Zunahme des Wertes $\tan \delta$ und zu einer Verschlechterung der Isolierung. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangankomponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als MnO_2 und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

Tabelle 4

| $(x(\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3 \cdot z(\text{PbZrO}_3)])$ | | | | | | | MnO_2 (Gew.-%) | ϵ/ϵ_0 | $\tan \delta$ (%) | K_p (%) | Q_m | Biegefestigkeit ($\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$) | fr-T C. (ppm/°C) |
|--|----|------|------|------|------|------|----------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|-------|--|---------------------|
| Nr. | A | x | 1-x | y | z | | | | | | | | |
| 4-1 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0 | 2890 | 1.9 | 7.80 | 65 | 910 | 1050 | |
| 4-2 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0.01 | 2655 | 0.9 | 7.68 | 1530 | 990 | 1040 | |
| 4-3 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0.05 | 2530 | 0.5 | 7.65 | 1700 | 1080 | 1060 | |
| 4-4 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0.1 | 2380 | 0.3 | 7.48 | 2050 | 1160 | 970 | |
| 4-5 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0.3 | 1920 | 0.2 | 7.25 | 2500 | 1190 | 940 | |
| 4-6 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 0.5 | 1830 | 0.2 | 7.08 | 2830 | 1225 | 990 | |
| 4-7 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 1.0 | 1520 | 0.3 | 6.32 | 2070 | 1250 | 1000 | |
| 4-8 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 3.0 | 1025 | 0.7 | 5.20 | 1500 | 1190 | 1110 | |
| 4-9 | Sr | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | 4.0 | 698 | 1.7 | 3.25 | 380 | 1110 | 1180 | |
| 4-10 | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.47 | 0.51 | 0 | 2610 | 2.0 | 7.65 | 60 | 890 | 1080 | |

Tabelle 4 Fortsetzung

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------|----|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| 4-1 ₁ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.05 | 2340 | 0.6 | 7.50 | 1330 | 990 | 1090 |
| 4-1 ₂ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.1 | 2010 | 0.4 | 7.37 | 1900 | 1050 | 1030 |
| 4-1 ₃ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.3 | 1745 | 0.3 | 7.20 | 2250 | 1170 | 940 |
| 4-1 ₄ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 0.5 | 1650 | 0.2 | 7.05 | 2470 | 1230 | 900 |
| 4-1 ₅ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 1.0 | 1385 | 0.4 | 6.28 | 1880 | 1245 | 920 |
| 4-1 ₆ | Pb | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | 3.0 | 980 | 0.7 | 55.7 | 1350 | 1180 | 910 |
| 4-17 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0 | 1680 | 1.8 | 7.35 | 60 | 930 | 1030 |
| 4-18 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.05 | 1510 | 0.5 | 7.12 | 1830 | 1050 | 1010 |
| 4-19 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.1 | 1440 | 0.3 | 7.08 | 2370 | 1130 | 990 |
| 4-20 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.3 | 1320 | 0.3 | 6.86 | 2880 | 1210 | 950 |
| 4-21 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 0.5 | 1280 | 0.2 | 6.52 | 3030 | 1275 | 890 |
| 4-22 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 1.0 | 975 | 0.3 | 5.99 | 2460 | 1280 | 930 |
| 4-23 | Ba | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | 3.0 | 830 | 0.6 | 5.27 | 1450 | 1150 | 1050 |

Beispiel 5

Gemäß Beispiel 1 wird eine hoch-dielektrische piezoelektrische keramische Masse hergestellt, wobei PbO , TiO_2 , ZrO_2 , CdO und Nb_2O_5 als Ausgangsmaterialien in Pulverform eingesetzt werden. Der elektromechanische Kupplungskoeffizient K_p und der mechanische Gütefaktor Q_m der Masse werden gemäß Beispiel 1 gemessen. Die piezoelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergibt sich klar, daß ein hoher elektromechanischer Wandlerkoeffizient K_p in einem relativ breiten Bereich erhalten wird. Ferner kann man durch Auswahl der Zusammensetzung innerhalb eines zweiten Bereiches die für die jeweiligen Anwendungen erwünschten optimalen Werte

2359818

- 19 -

von Q_m , ϵ/ϵ_0 und $\tan \delta$ einstellen. Die Proben Nr. 5-26, 27 und 28 sind herkömmliche $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Massen. Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Massen sind denjenigen herkömmlicher Massen erheblich überlegen.

Tabelle 5

| Nr. | $(x(Cd_2Nb_2O_7)_{1/2} (1-x)y(PbTiO_3) z(PbZrO_3))$ | | | | ϵ/ϵ_0 | $\tan \delta$ | K p | Q_m | fr, TC |
|-----|---|-----|------|------|-----------------------|---------------|------|-------|----------|
| | x | 1-x | y | z | | | | | |
| | | | | | | (%) | (%) | | (ppm/°C) |
| 5-1 | 0.20 | 0.8 | 0.80 | 0.20 | 298 | 1.8 | 20.5 | 180 | -165 |
| 5-2 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 415 | 2.0 | 24.7 | 120 | -150 |
| 5-3 | 0.20 | 0.8 | 0.48 | 0.52 | 2360 | 2.1 | 33.4 | 60 | 100 |
| 5-4 | 0.20 | 0.8 | 0.30 | 0.70 | 445 | 1.9 | 22.6 | 110 | -150 |
| 5-5 | 0.20 | 0.8 | 0.20 | 0.80 | 365 | 1.7 | 19.4 | 150 | -160 |
| 5-6 | 0.10 | 0.9 | 0.54 | 0.46 | 1230 | 1.8 | 60.5 | 75 | 10 |
| 5-7 | 0.10 | 0.9 | 0.48 | 0.52 | 2250 | 1.9 | 66.3 | 60 | 60 |

509823/0789

2359818

- 20 -

Fortsetzung Tabelle 5

| | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|------|----|-----|-----|------|
| 5-8 | 010 | 09 | 046 | 054 | 1330 | 19 | 576 | 75 | - 80 |
| 5-9 | 008 | 092 | 050 | 050 | 2360 | 21 | 684 | 60 | 30 |
| 5-10 | 008 | 092 | 048 | 052 | 2290 | 20 | 669 | 65 | 50 |
| 5-11 | 005 | 095 | 080 | 020 | 410 | 13 | 225 | 155 | -120 |
| 5-12 | 005 | 095 | 068 | 032 | 465 | 16 | 268 | 130 | -110 |
| 5-13 | 005 | 095 | 060 | 040 | 790 | 15 | 371 | 100 | - 30 |
| 5-14 | 005 | 095 | 052 | 048 | 1805 | 16 | 548 | 80 | 20 |
| 5-15 | 005 | 095 | 050 | 050 | 2195 | 18 | 663 | 70 | 35 |
| 5-16 | 005 | 095 | 049 | 051 | 2380 | 19 | 730 | 60 | 40 |
| 5-17 | 005 | 095 | 048 | 052 | 2410 | 20 | 688 | 70 | 50 |
| 5-18 | 005 | 095 | 046 | 054 | 1380 | 22 | 686 | 75 | - 70 |
| 5-19 | 005 | 095 | 040 | 060 | 810 | 23 | 438 | 85 | -110 |
| 5-20 | 005 | 095 | 032 | 068 | 545 | 18 | 520 | 180 | -150 |
| 5-21 | 001 | 099 | 080 | 020 | 315 | 15 | 202 | 175 | -145 |
| 5-22 | 001 | 099 | 070 | 030 | 368 | 14 | 225 | 130 | -140 |
| 5-23 | 001 | 099 | 048 | 052 | 1480 | 16 | 709 | 65 | 25 |
| 5-24 | 001 | 099 | 030 | 070 | 420 | 19 | 270 | 240 | - 80 |
| 5-25 | 001 | 099 | 020 | 080 | 290 | 21 | 215 | 280 | -120 |
| 5-26 | 0 | | 055 | 045 | 340 | | 80 | 46 | - |
| 5-27 | 0 | | 048 | 052 | 1060 | | 440 | 240 | - |
| 5-28 | 0 | | 030 | 070 | 370 | | 270 | 370 | - |

$$x + (1-x) = 1 ; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 6

Das Verfahren gemäß Beispiel 5 wird wiederholt, wobei jedoch die Komponente $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ durch $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ersetzt wird. Die piezoelektrischen Eigenschaften der erhaltenen Massen sind in Tabelle 6 zusammen mit den Komponenten und den Zusammensetzungen zusammengestellt. Wenn Cd durch Sr, Ba oder Pb ersetzt wird, so erhält man ternäre Mischkristallsysteme, ähnlich denjenigen gemäß Beispiel 1. Die so hergestellten Massen haben einen hohen ϵ/ϵ_0 -Wert und eine hohe piezoelektrische d-Konstante. Die Werte k_p und ϵ , auf welchen die piezoelektrische d-Konstante beruht, sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

2359818

- 22 -

Tabelle 6

| $x(A_2Nb_2O_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(PbTiO_3)_z (PbTiO_3)]$ | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|----|-----------------------|----------------------|-----------|-----|------------------------------|
| No. | x | 1-x | y | z | A | ϵ/ϵ_0 | $\tan \delta$ (%) | Kp (%) | Qm | $\tau \cdot T_0$ (ppm/°C) |
| | | | | | | | | | | |
| 6-1 | 0.20 | 0.8 | 0.8 | 0.2 | Sr | 540 | 1.8 | 20.8 | 210 | -160 |
| 6-2 | 0.20 | 0.8 | 0.50 | 0.50 | Sr | 5150 | 2.1 | 34.8 | 155 | 60 |
| 6-3 | 0.10 | 0.9 | 0.54 | 0.46 | Sr | 1480 | 1.9 | 52.0 | 85 | 20 |
| 6-4 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | Sr | 2880 | 1.8 | 61.3 | 70 | -55 |
| 6-5 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | Sr | 850 | 1.4 | 35.8 | 100 | -40 |
| 6-6 | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | Sr | 1720 | 1.4 | 56.7 | 75 | 35 |
| 6-7 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | Sr | 855 | 2.0 | 45.2 | 100 | -120 |
| 6-8 | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | Sr | 1268 | 1.5 | 68.2 | 75 | 30 |
| 6-9 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | Sr | 415 | 1.6 | 70.9 | 70 | 20 |
| 6-10 | 0.20 | 0.8 | 0.80 | 0.20 | Pb | 505 | 2.0 | 21.8 | 190 | -150 |
| 6-11 | 0.20 | 0.8 | 0.50 | 0.50 | Pb | 2996 | 2.3 | 56.2 | 150 | 50 |
| 6-12 | 0.10 | 0.9 | 0.54 | 0.46 | Pb | 1380 | 2.0 | 57.9 | 80 | 25 |
| 6-13 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | Pb | 2810 | 1.8 | 59.8 | 75 | -60 |
| 6-14 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | Pb | 785 | 1.5 | 35.4 | 105 | -45 |
| 6-15 | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | Pb | 2270 | 1.9 | 70.5 | 75 | 30 |
| 6-16 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | Pb | 805 | 1.6 | 42.9 | 90 | -110 |
| 6-17 | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | Pb | 1300 | 1.8 | 68.5 | 70 | 25 |
| 6-18 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | Pb | 1510 | 2.1 | 70.8 | 70 | 20 |
| 6-19 | 0.20 | 0.8 | 0.80 | 0.20 | Ba | 585 | 1.9 | 22.5 | 220 | -155 |
| 6-20 | 0.20 | 0.8 | 0.50 | 0.50 | Ba | 3180 | 2.2 | 36.8 | 155 | 55 |
| 6-21 | 0.10 | 0.99 | 0.54 | 0.46 | Ba | 1510 | 1.8 | 59.0 | 88 | 30 |
| 6-22 | 0.10 | 0.99 | 0.46 | 0.54 | Ba | 2995 | 2.1 | 62.5 | 75 | -40 |
| 6-23 | 0.05 | 0.95 | 0.60 | 0.40 | Ba | 885 | 1.6 | 37.0 | 110 | -40 |
| 6-24 | 0.05 | 0.95 | 0.52 | 0.48 | Ba | 1810 | 1.9 | 60.8 | 75 | 35 |
| 6-25 | 0.05 | 0.95 | 0.40 | 0.60 | Ba | 905 | 2.1 | 46.2 | 85 | -120 |
| 6-26 | 0.01 | 0.99 | 0.52 | 0.48 | Ba | 1590 | 1.8 | 71.2 | 75 | 30 |
| 6-27 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | Ba | 1515 | 2.0 | 70.5 | 70 | 20 |

$$x + (1-x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 7

Das Beispiel 5 wird wiederholt, wobei jedoch MnO_2 zu den Grundkomponenten gegeben wird und die piezoelektrischen Eigenschaften werden gemessen. Sie sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Biegezugfestigkeit ist in Einheiten von kg/cm^2 angegeben und der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante ϵ ist durch $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ angegeben. Aus Tabelle 7 ergibt sich eine Verbesserung von Q_m und $\tan \delta$ durch Zugabe von MnO_2 . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-% MnO_2 zugegeben werden, so sinken die Werte für Q_m und ϵ / ϵ_0 und der Wert für $\tan \delta$ erhöht sich und ferner wird die Isolation verschlechtert. Demgemäß liegt die optimale Manganmenge im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als MnO_2 und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

2359818

- 24 -

Tabelle 7

| No. | $x(\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_{1/2} (1-x) [y(\text{PbTiO}_3) z(\text{PbZrO}_3)]$ | | | | | | | | | | |
|------|---|------|------|------|------------------|-----------------------|--------------|----------------|----------------|-------------------------------|--|
| | x | 1-x | y | z | MnO ₂ | ϵ/ϵ_0 | tan δ | K _p | Q _n | f _r TO (ppm/°C) | Biege- festig- keit (kg/cm ²) |
| | | | | | (Gew%) | | (%) | (%) | | | |
| 7-1 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0 | 415 | 2.0 | 24.7 | 120 | -150 | 850 |
| 7-2 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0.01 | 402 | 1.2 | 24.2 | 1050 | -130 | 900 |
| 7-3 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0.05 | 400 | 1.0 | 24.0 | 2110 | -120 | 960 |
| 7-4 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0.1 | 395 | 0.5 | 23.8 | 2530 | -105 | 990 |
| 7-5 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0.3 | 388 | 0.3 | 23.5 | 3090 | -90 | 1100 |
| 7-6 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 0.5 | 375 | 0.2 | 23.0 | 5250 | -80 | 1230 |
| 7-7 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 1.0 | 370 | 0.3 | 22.2 | 3870 | -65 | 1160 |
| 7-8 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 3.0 | 355 | 0.7 | 21.3 | 3030 | -40 | 1090 |
| 7-9 | 0.20 | 0.8 | 0.70 | 0.30 | 4.0 | 305 | 1.5 | 18.5 | 630 | -30 | 1060 |
| 7-10 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 0 | 1330 | 1.9 | 57.6 | 75 | -80 | 900 |
| 7-11 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 0.05 | 1095 | 0.7 | 56.0 | 1690 | -60 | 960 |
| 7-12 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 0.1 | 1080 | 0.4 | 55.7 | 2270 | -50 | 990 |
| 7-13 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 0.3 | 1065 | 0.3 | 55.2 | 2650 | -40 | 1130 |
| 7-14 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 0.5 | 1062 | 0.3 | 54.5 | 3080 | -35 | 1210 |
| 7-15 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 1.0 | 1020 | 0.3 | 54.0 | 2630 | -10 | 1130 |
| 7-16 | 0.10 | 0.9 | 0.46 | 0.54 | 3.0 | 1000 | 0.8 | 51.5 | 2000 | -30 | 1100 |
| 7-17 | 0.08 | 0.92 | 0.50 | 0.50 | 0 | 2360 | 2.1 | 68.4 | 60 | -30 | 930 |
| 7-18 | 0.08 | 0.92 | 0.50 | 0.50 | 0.05 | 2050 | 0.9 | 66.8 | 1770 | -40 | 980 |
| 7-19 | 0.08 | 0.92 | 0.50 | 0.50 | 0.1 | 1970 | 0.4 | 65.9 | 2230 | -55 | 1060 |
| 7-20 | 0.08 | 0.92 | 0.50 | 0.50 | 0.3 | 1830 | 0.3 | 65.2 | 2370 | -60 | 1230 |

509823/0789

2359818

Tabelle 7 Fortsetzung

- 25 -

| | | | | | | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|-----|------|------|------|
| 7-21 | 008 | 092 | 050 | 050 | 05 | 1800 | 02 | 647 | 2550 | 70 | 1290 |
| 7-22 | 008 | 092 | 050 | 050 | 10 | 1795 | 03 | 645 | 2190 | 90 | 1200 |
| 7-23 | 008 | 092 | 050 | 050 | 30 | 1638 | 07 | 608 | 1800 | 110 | 1080 |
| 7-24 | 005 | 095 | 049 | 051 | 0 | 2380 | 19 | 730 | 60 | 40 | 930 |
| 7-25 | 005 | 095 | 049 | 051 | 03 | 1520 | 02 | 698 | 2200 | 55 | 1010 |
| 7-26 | 005 | 095 | 049 | 051 | 05 | 1390 | 02 | 685 | 2630 | 60 | 1180 |
| 7-27 | 005 | 095 | 049 | 051 | 10 | 1085 | 04 | 513 | 1985 | 75 | 1250 |
| 7-28 | 005 | 095 | 049 | 051 | 30 | 950 | 07 | 490 | 1010 | 100 | 1130 |
| 7-29 | 005 | 095 | 040 | 060 | 0 | 810 | 23 | 438 | 85 | -110 | 970 |
| 7-30 | 005 | 095 | 040 | 060 | 005 | 790 | 10 | 430 | 1980 | - 95 | 1070 |
| 7-31 | 005 | 095 | 040 | 060 | 01 | 788 | 05 | 425 | 2330 | - 80 | 1150 |
| 7-32 | 005 | 095 | 040 | 060 | 03 | 775 | 03 | 422 | 2680 | - 60 | 1230 |
| 7-33 | 005 | 095 | 040 | 060 | 05 | 762 | 03 | 415 | 3520 | - 40 | 1280 |
| 7-34 | 005 | 095 | 040 | 060 | 10 | 750 | 03 | 410 | 2790 | - 25 | 1210 |
| 7-35 | 005 | 095 | 040 | 060 | 30 | 708 | 09 | 397 | 1980 | - 10 | 1150 |
| 7-36 | 001 | 099 | 070 | 030 | 0 | 568 | 14 | 225 | 130 | -140 | 960 |
| 7-37 | 001 | 099 | 070 | 030 | 005 | 555 | 06 | 220 | 1990 | -130 | 990 |
| 7-38 | 001 | 099 | 070 | 030 | 01 | 350 | 03 | 218 | 2340 | -115 | 1080 |
| 7-39 | 001 | 099 | 070 | 030 | 03 | 348 | 02 | 217 | 2880 | -100 | 1210 |
| 7-40 | 001 | 099 | 070 | 030 | 05 | 343 | 02 | 216 | 4270 | - 85 | 1320 |
| 7-41 | 001 | 099 | 070 | 030 | 10 | 340 | 03 | 210 | 3110 | - 60 | 1230 |
| 7-42 | 001 | 099 | 070 | 030 | 30 | 325 | 06 | 202 | 2050 | - 40 | 1190 |
| 7-43 | 001 | 099 | 048 | 052 | 0 | 1480 | 16 | 709 | 65 | -25 | -990 |
| 7-44 | 001 | 099 | 048 | 052 | 005 | 1230 | 10 | 695 | 1670 | 30 | 1100 |
| 7-45 | 001 | 099 | 048 | 052 | 01 | 1225 | 04 | 692 | 1830 | 50 | 1230 |
| 7-46 | 001 | 099 | 048 | 052 | 03 | 1223 | 03 | 685 | 2130 | 15 | 1280 |
| 7-47 | 001 | 099 | 048 | 052 | 05 | 1205 | 02 | 685 | 2580 | 80 | 1310 |
| 7-48 | 001 | 099 | 048 | 052 | 10 | 1194 | 03 | 673 | 2100 | 90 | 1220 |
| 7-49 | 001 | 099 | 048 | 052 | 30 | 1135 | 07 | 642 | 1390 | 120 | 1190 |

$$x + (1 - x) = 1; y + z = 1$$

509823/0789

Beispiel 8

Das Verfahren gemäß Beispiel 6 wird wiederholt, wobei jedoch MnO_2 zu den Grundkomponenten gegeben wird. Die gemessenen piezoelektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ergibt sich eine Verbesserung der Werte für Q_m und $\tan \delta$ durch Zugabe von MnO_2 . Wenn jedoch mehr als 3 Gew.-% MnO_2 hinzugegeben werden, so sinken Q_m und $\varepsilon/\varepsilon_0$ und man beobachtet eine Erhöhung des Wertes für $\tan \delta$. Ferner ist die Isolierung verschlechtert. Demgemäß liegt die optimale Menge der Mangankomponente im Bereich von 0,01 - 3,0 Gew.-%, berechnet als MnO_2 und bezogen auf die Gesamtgrundkomponente.

Tabelle 8

| No. | $x(\text{A}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_{1/2} \cdot (1-x)[y(\text{PbTiO}_3) \cdot z(\text{PbZrO}_3)]$ | | | | | | | | | | | |
|-----|---|------|------|------|----|------------------------------|---|-------|-----|-----|-------------------|----|
| | x | 1-x | y | z | A | MnO ₂ (Gew. %) | Biege- stei- gkeit z/c ₀ (kg/cm ²) | tan δ | Kp | Qm | fr.TC (ppm/°C) | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 8-1 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0 | 930 | 2320 | 1.8 | 697 | 75 | 20 |
| 8-2 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0.01 | 990 | 2095 | 0.7 | 692 | 1850 | 25 |
| 8-3 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0.05 | 1090 | 2530 | 0.5 | 765 | 1700 | 35 |
| 8-4 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0.1 | 1210 | 2360 | 0.3 | 748 | 2050 | 50 |
| 8-5 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0.5 | 1290 | 1490 | 0.3 | 680 | 2550 | 60 |
| 8-6 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | Sr | 0.5 | 1310 | 1320 | 0.2 | 668 | 2630 | 75 |

2359818

- 27 -

Fortsetzung Tabelle 8

| | | | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|-----|
| 8-7 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | S r | 10 | 1230 | 1065 | 0.4 | 615 | 2050 | 90 |
| 8-8 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | S r | 30 | 1180 | 899 | 0.8 | 598 | 1320 | 110 |
| 8-9 | 0.05 | 0.95 | 0.48 | 0.52 | S r | 40 | 1150 | 530 | 1.6 | 355 | 340 | 150 |
| 8-10 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 0 | 900 | 1970 | 1.9 | 705 | 75 | 50 |
| 8-11 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 0.05 | 950 | 2340 | 0.6 | 750 | 1330 | 60 |
| 8-12 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 0.1 | 990 | 2010 | 0.4 | 737 | 1900 | 75 |
| 8-13 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 0.3 | 1180 | 1445 | 0.3 | 692 | 2380 | 85 |
| 8-14 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 0.5 | 1260 | 1398 | 0.2 | 677 | 2530 | 100 |
| 8-15 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 1.0 | 1210 | 1090 | 0.5 | 615 | 1780 | 120 |
| 8-16 | 0.05 | 0.95 | 0.49 | 0.51 | P b | 3.0 | 1130 | 870 | 0.8 | 548 | 1040 | 140 |
| 8-17 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 0 | 930 | 1515 | 1.9 | 705 | 70 | 20 |
| 8-18 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 0.05 | 1030 | 1510 | 0.5 | 712 | 1830 | 30 |
| 8-19 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 0.1 | 1150 | 1440 | 0.3 | 708 | 2370 | 45 |
| 8-20 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 0.3 | 1230 | 1290 | 0.3 | 688 | 2900 | 55 |
| 8-21 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 0.5 | 1290 | 1215 | 0.2 | 662 | 3100 | 70 |
| 8-22 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 1.0 | 1230 | 1080 | 0.4 | 593 | 2240 | 90 |
| 8-23 | 0.01 | 0.99 | 0.48 | 0.52 | B a | 3.0 | 1170 | 910 | 0.7 | 538 | 1550 | 115 |

509823/0789

Die Feldabhängigkeiten von ϵ/ϵ_0 und $\tan\delta$ in Bezug auf die Spannung (V) an den Anschlüssen für die Probe Nr. 4-16 gemäß Tabelle 4 wurden gemessen und in den Figuren 2 und 3 dargestellt. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Kurven für die herkömmlichen piezoelektrischen Massen in den Figuren 2 und 3 dargestellt. Wenn eine herkömmliche piezoelektrische Masse verwendet wird, und eine hohe Spannung angelegt wird, so beobachtet man verschlechterte piezoelektrische Eigenschaften und insbesondere eine Zunahme von $\tan\delta$ und eine Temperaturerhöhung. Die erfindungsgemäße Probe zeigt hingegen eine geringe Abhängigkeit der Werte ϵ/ϵ_0 und $\tan\delta$ vom Wechselfeld. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, daß die erfindungsgemäße Masse stabil ist und zu einer geringen Hitzeentwicklung führt, wenn man sie als Hochleistungs-ultraschallwandler verwendet, so daß die Eingangsleistung mit großer Effektivität in Ultraschallwellen umgewandelt werden kann. Die erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Masse eignet sich besonders gut in solchen Anwendungsfällen, in denen eine hohe Amplitudencharakteristik erforderlich ist. Fig. 5 zeigt den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante als Funktion des Ti-Anteils für ein herkömmliches Produkt und für die Probe Nr. 1-14.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Piezoelektrische keramische Masse mit einem Gehalt an PbTiO_3 - PbZrO_3 , gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem komplexen Oxyd vom Pyrochlortyp.

2. Piezoelektrische keramische Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexe Oxyd vom Pyrochlortyp aus einem oder mehreren der folgenden Oxyde besteht:

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

3. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 oder 2 der Zusammensetzung

$$x \left(\begin{matrix} \text{komplexes Oxyd vom} \\ \text{Pyrochlortyp} \end{matrix} \right)_{1/2} \cdot (1-x) \left[y(\text{PbTiO}_3) \quad z(\text{PbZrO}_3) \right]$$

wobei $0,2 \leq y \leq 0,8$; $0,2 \leq z \leq 0,8$; $y + z = 1,0$ und $0,001 \leq x \leq 0,2$ gilt.

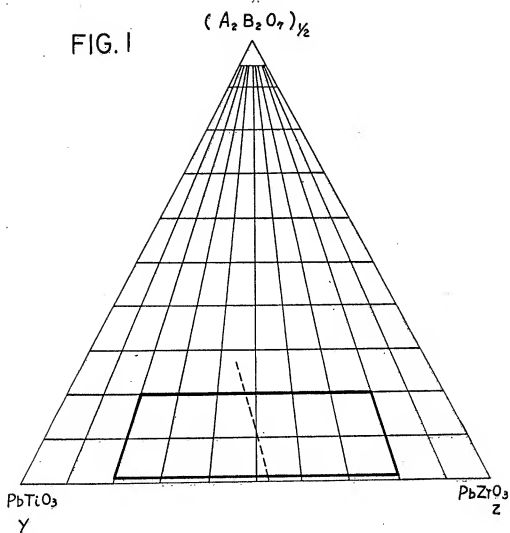
4. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an 0,01 - 3,0 Gewichtsprozent MnO_2 .

5. Piezoelektrische keramische Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Sinterung der einzelnen Komponenten bei mehr als 1000 °C mit oder ohne vorhergehende Kalzinierung herstellbar ist.

2359818

. 33.

FIG. 1



C04B 35-00 AT: 30.11.1973 OT: 05.06.1975

dz

509823/0789

FIG. 2

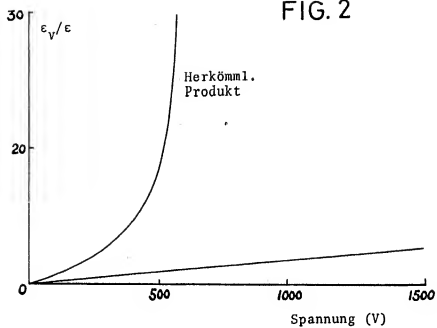
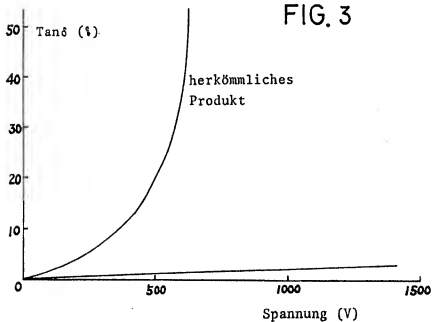


FIG. 3



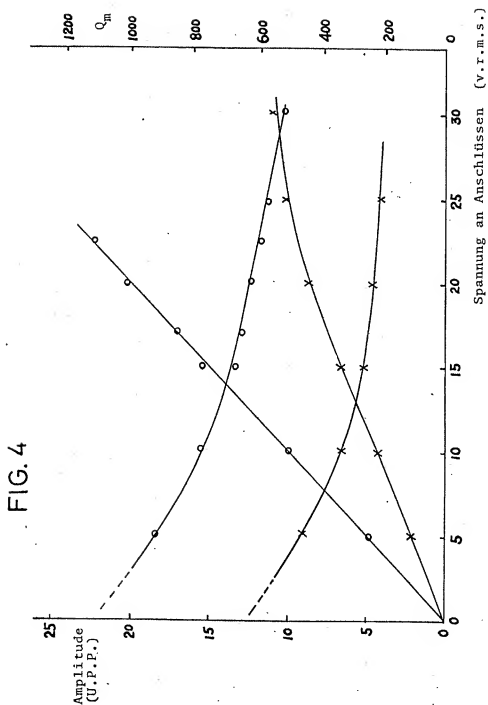


FIG. 5

